



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 175/16, 175/04 // (C09D 175/16, 175:04) (C09D 175/04, 175:16)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/47975
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01943		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 1998 (02.04.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 16 020.4 17. April 1997 (17.04.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOKEL, Nicolas [FR/DE]; Budapester Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). MENZEL, Klaus [DE/DE]; Christofstrasse 5, D-71696 Möglingen (DE). REICH, Wolfgang [DE/DE]; Rietburgstrasse 10a, D-67133 Maxdorf (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: DISPERSIONS CONTAINING A POLYURETHANE AND A RADIATION-HARDENABLE PREPOLYMER			
(54) Bezeichnung: DISPERSIONEN ENTHALTEND EIN POLYURETHAN UND EIN STRAHLENHÄRTBARES PRÄPOLYMER			
(57) Abstract			
<p>The present invention describes aqueous dispersions which are substantially free of protective colloids or emulsifiers, containing in a dispersed form a) a polyurethane (A) containing hydrophilic groups, causing water dispersion of said polyurethane which is substantially free of C-C double bonds and b) a prepolymer containing 0.1 to 1 mol radically polymerizable C-C double bonds per 100 gr. of prepolymer.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, welche im wesentlichen frei von Schutzkolloiden oder Emulgatoren sind, enthaltend in dispergierter Form A) ein Polyurethan (A) enthaltend hydrophile Gruppen, die die Wasserdispersierbarkeit des Polyurethans bewirken, wobei dieses Polyurethan (A) im wesentlichen frei ist von C-C-Doppelbindungen und B) ein Präpolymer mit einem Gehalt von 0,1 bis 1 mol radikalisch polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Dispersionen enthaltend ein Polyurethan und ein strahlenhärthbares Präpolymer

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, welche im wesentlichen frei von Schutzkolloiden oder Emulgatoren sind, enthaltend in dispergierter Form

10

A. ein Polyurethan (A) enthaltend hydrophile Gruppen, die die Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans bewirken, wobei dieses Polyurethan (A) im wesentlichen frei ist von C-C-Doppelbindungen und

15

B. ein Präpolymer mit einem Gehalt von 0,1 bis 1 mol radikalisch polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zu deren Herstellung
20 sowie deren Verwendung zur Beschichtung von Gegenständen.

Wässrige Dispersionen, mit denen Gegenständen eine Oberfläche verliehen werden kann, die widerstandsfähig ist gegen mechanische Beanspruchung und Angriffen durch Lösungsmittel standhält, indem
25 man diese Gegenstände mit der Dispersion beschichtet und die Beschichtung anschließend durch Bestrahlung mit Licht härtet, sind allgemein bekannt.

In der DE-A-4031732 werden hierfür wässrige Dispersionsmischungen empfohlen, wobei es sich bei einer Mischungskomponente um eine Dispersion eines Polyurethans mit hydrophilen Gruppen handelt, die die Dispergierbarkeit des Polyurethans auch in Abwesenheit von Dispergierhilfsmitteln erlauben. Bei der anderen Dispersion handelt es sich um ein dispergiertes Präpolymer mit
35 radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei dieses Präpolymer selbstdispergierbar ist oder mit Hilfe von Emulgatoren oder Schutzkolloiden dispergiert wird.

Aus der DE-A-4228713 sind strahlenhärthbare Bindemittel bekannt.
40 Zu deren Herstellung wird empfohlen, eine Mischung aus einem Polyurethan, das anionische Gruppen und als radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen (Meth)acryloylgruppen trägt, und einem strahlenhärthbaren (Meth)acrylatgruppen enthaltendem Bindemittel in Wasser zu dispergieren. Das Polyurethan dient hierbei als
45 Emulgator.

Die DE-A-3900257 beschreibt Mischungen aus mit hydrophilen Gruppen und radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen modifizierten Polyurethanen und radikalisch härtbaren Kunstharzen (z.B. (Meth)acryloylgruppen aufweisende Polyurethane), und deren
5 Dispergierung in Wasser.

Diese vorbekannten wässrigen strahlenhärtbaren Dispersionen weisen jedoch eine mangelhafte Lagerstabilität auf oder die Eigenschaften bestrahlter oder unbestrahlter Beschichtungen, die
10 aus diesen Dispersionen hergestellt sind, sind, was Eigenschaften wie Härte, Chemikalienbeständigkeit, Flexibilität, Haftung auf dem Untergrund, Schleifbarkeit und Beschaffenheit der Oberfläche angeht, noch verbesserungsbedürftig, insbesondere dann, wenn sie mit anderen Polymerdispersionen, beispielsweise Styrol-Acrylat-
15 oder Styrol-Butadien-Dispersionen verschnitten werden.

Die Eigenschaften der unbestrahlten Beschichtungen sind ebenfalls von Bedeutung, da an Gegenständen mit komplexer Geometrie nicht alle Stellen von der die Härtung der Beschichtung bewirkenden
20 Strahlung in ausreichendem Umfang erreicht werden. Zwar können die mechanischen Eigenschaften der unbestrahlten Beschichtungen nicht das hohe Niveau der bestrahlten vollkommen erreichen, jedoch sollen die unbestrahlten zumindest staubtrocken und griff-
fest sein. Auch im Hinblick darauf sind die bekannten
25 Dispersionen noch verbesserungsbedürftig.

Die vorliegende Aufgabe bestand deshalb darin, den vorstehend beschriebenen Mängeln abzuhelpen.

30 Demgemäß wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen gefunden.

Die Polyurethankomponente (Polyurethan A) der molekularen Mischung ist bevorzugt aufgebaut aus

35

a) Diisocyanate mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Diolen, von denen

40

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

45

- c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
- d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und
- e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppen, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppen oder eine Isocyanatgruppe handelt.

Als Monomere (a) kommen die üblicherweise in der Polyurethan-chemie eingesetzten aliphatischen oder aromatischen Diisocyanate in Betracht. Bevorzugt sind die Monomere (a) oder deren Mischungen, die auch als Monomere (a) in der DE-A-19521500 erwähnt sind.

Als Monomere (b) und (d) kommen bevorzugt die in der DE-A-19521500 als Monomere (b) und (d) genannten in Betracht.

Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und (d) aus von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedenen Monomere (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Bevorzugte Monomere (c) sind ebenfalls die in der DE-A-19521500 als Monomere (c) bezeichneten.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller

Monomere (a) bis (e), 80 bis 1200, bevorzugt 140 bis 1000 und besonders bevorzugt 200 bis 800 mmol/kg beträgt.

Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nicht-
5 ionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln. Bevorzugt wird ohne wirksame Mengen an nicht-ionische Gruppen gearbeitet.

Der Gehalt an nichtionischen hydrophilen Gruppen, falls solche
10 eingebaut werden, beträgt im allgemeinen bis 5, bevorzugt bis 3, besonders bevorzugt bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e).

Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Mono-
15 isocyanate, Monoalkohole und mono-primäre und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen
20 Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen.

Monomere, die mindestens eine Isocyanatgruppe oder mindestens
25 eine Gruppe enthalten, die mit Isocyanatgruppen in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren kann und daneben C-C-Doppelbindungen, werden gar nicht oder nur in unwesentlichen Mengen eingesetzt, d.h. nur in solchen Mengen, daß die Eigenschaften des Endproduktes davon nicht beeinflußt werden.

30 Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt
35 werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

40 A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

- 5 Weiterhin wird der Anteil der Monomere (a) bevorzugt so gewählt, daß der Anteil der Monomere (a) an den Monomeren (a) bis (e) 20 bis 70 Gew.-% beträgt.

- Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im arithmetischen Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

- Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck.

- Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomere beeinflusst wird.

- Zur Beschleunigung der Reaktion der Isocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet werden.

- Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel oder die sonst üblichen Polymerisationsapparate in Betracht.

- 30 Bevorzugte Lösungsmittel sind mit Wasser unbegrenzt mischbar, weisen einen Siedepunkt bei Normaldruck von 40 bis 100°C auf und reagieren nicht oder nur langsam mit den Monomeren.

- 35 Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

- Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (c) ein ionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

- Das "Präpolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausreagiertes (potentiell) ionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Präpolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten werden hierbei so

gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A:B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Präpolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Iso-

5 cyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Amingruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanat-

10 gruppen der Präpolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der größte Teil des Lösungsmittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise durch

15 Destillation bei vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% und sind besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.

Auch auf die Mitverwendung von üblichen Dispergierhilfsmitteln,

20 also Emulgatoren oder Schutzkolloiden in wirksamen Mengen wird verzichtet. Falls überhaupt solche Dispergierhilfsmittel mitverwendet werden, liegen die Mengen bei weniger als 10, bevorzugt weniger als 5, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf die Präpolymere (B).

25 Als Präpolymere (B) eignen sich beispielsweise solche, die in der DE-A-4031732 und dort als Komponente (B) bezeichnet sind oder der DE-A-19602071 erwähnt sind, wobei allerdings solche, die selbstemulgierbar sind, ausgenommen sind. Das bedeutet, daß sie

30 im wesentlichen frei sind von hydrophilen Gruppen wie ionischen Gruppen oder nichtionischen hydrophilen Gruppen wie Polyethylenoxideinheiten.

Bei den Präpolymeren (B) wird die Polymer-Hauptkette durch Ester-

35 Ether- oder Urethan-Wiederholungseinheiten gebildet. Sie enthalten im allgemeinen 0,1 bis 1, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mol radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer (B), wobei Methacryloyl- oder Acryloylgruppen besonders bevorzugt sind.

40 Die Präpolymere (B) weisen im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000, bevorzugt 300 bis 3000, besonders bevorzugt 300 bis 1500 auf. Die Molekulargewichte lassen sich beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie

45 (GPC) gegen einen Polystyrolstandard ermitteln.

Die Präpolymere (B) werden lösungsmittelfrei oder mit einem Lösungsmittelanteil von weniger als 30 Gew.% eingesetzt.

Das Gewichtsverhältnis Polyurethan (A) zu Präpolymer (B) beträgt
5 zweckmäßigerweise 0,3 : 1 bis 99 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 99 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 20 : 1.

Bevorzugt wird das Präpolymer dem Polyurethan (A) bzw. dessen Präpolymer vor der Dispergierung zugegeben. Es ist jedoch gleich-
10 falls möglich, zunächst eine wässrige Dispersion eines Polyurethans (A) herzustellen und diese anschließend, zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Verwendung der Dispersion mit dem Präpolymer (B) zu vermischen, z.B. indem man das Präpolymer (B) in die wässrige Dispersion einrührt.

15 Es wird vermutet, daß das Polyurethan (A) und das Präpolymer (B) in der Dispersion in Form einer molekularen Mischung vorliegt und nicht in Form einer Dispersion, die in einer diskontinuierlichen Phase nur das Polyurethan (A) und in einer weiteren diskonti-
20 nuierlichen Phase das Präpolymer (B) enthält.

Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 20 bis 70, bevorzugt von 25 bis 60, besonders bevorzugt von 35 bis 45 Gew.-%. Ihre Viskosität beträgt üblicherweise 10 bis 1000
25 mPas, gemessen bei 23 °C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹.

Die Dispersionen enthalten im allgemeinen weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel und sind bevorzugt praktisch lösemittelfrei.

30 Die erfindungsgemäßen Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Netzmittel, Entschäumer, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Fotoinitiatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

35 Weiterhin können diese Dispersionen mit anderen wässrigen Polymerdispersionen abgemischt werden, wobei der Feststoffanteil dieser Dispersion, bezogen auf den Feststoffanteil der erfindungsgemäßen Dispersionen, 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.

40 Bei diesen Abmischdispersionen handelt es sich beispielsweise um allgemein bekannte Dispersionen von Copolymeren aus Olefinen, Methacrylaten oder Acrylaten wie Styrol-Butadien- oder Styrol-Acrylat-Copolymeren oder eine übliche Polyurethandispersion.

45

Beispiele

Abkürzungen

- 5 RT = Raumtemperatur
MG = Molekulargewicht
Tl. = Teile
VE-Wasser = entiontes Wasser

10 A. Herstellung der Dispersionen

Dispersion 1:

- 400 Tl. Polyesterdiol von MG 2000 (aus Adipinsäure und Isophthal-
15 säure im Molverhältnis 1:1 und Hexandiol-1,6), 89,9 Tl. Di-
methylolpropionsäure, 117,9 Tl. Ethylenglykol und 499,8 Tl. eines
Isomerengemisches des Toluylendiisocyanats (etwa 80 % 2,4- und
20 % 2,6-Isomer) wurden 4 h bei 90°C in 550 Tl. Methylethylketon
umgesetzt. Danach wurden 0,4 Tl. Dibutylzinndilaurat, 0,5 Tl. Di-
20 methylhydrochinon und 374 Tl. Laromer® LR 8945 (Polyether-Acry-
lat-Harz mit ca. 5,6 mol C-C-Doppelbindungen pro kg der Fa.
BASF AG) in die Polyurethan-Lösung eingearbeitet und weitere 2h
bei 90°C umgesetzt. Die Prepolymer-Lösung wurde durch Zugabe von
550 Tl. Aceton verdünnt und abgekühlt. Der Isocyanatgehalt betrug
25 0,14 Gew.-%. Bei 30°C wurden 53,6 Tl. einer 50 %-igen, wäßrigen
Natronlaugenlösung zugegeben. Zur Dispergierung wurden 2400 Tl.
VE-Wasser addiert. Nach der Lösemittel-Entfernung entstand eine
durchscheinende, fast klare und leicht gelbliche Dispersion mit
einem Festanteil von 36,5 %, einem pH-Wert von 8,0 und einer
30 Auslaufzeit von 115 Sek.

Dispersionen 2 bis 5:

- Dispersionen 2 bis 5 wurden analog zu Dispersion 1, wie in
35 Tabelle 1 angegeben, mit unterschiedlichen Mengen an Laromer
LR 8945 hergestellt.

Dispersion 6:

- 40 Dispersion 6 stellt eine Verfahrensvariante von Dispersion 3 und
4 dar, wobei nach der ersten Umsetzungsstufe mit dem Aceton ver-
dünnt und erst danach das Laromer LR 8945 addiert wurde. Dibutyl-
zinndilaurat und Dimethylhydrochinon wurden nicht hinzugefügt.

Dispersion 7:

Dispersion 7 stellt eine Verfahrensvariante von Dispersion 6 dar, wobei an Stelle von Methylethylketon Aceton als Lösemittel für die erste Umsetzungsstufe verwendet wurde. Dabei wurde unter Eigendruck in einem Metallkessel gearbeitet.

Dispersion 8:

10 400 Tl. Polyesterdiol von MG 2000 (aus Adipinsäure und Isophthalsäure im Molverhältnis 1:1 und Hexandiol-1,6), 62,4 Tl. Dimethylolpropionsäure, 72,1 Tl. Butandiol-1,4 und 356,8 Tl. Isophorondiisocyanat wurden 3h bei 90°C in 50 Tl. Methylethylketon umgesetzt. Die Prepolymer-Lösung wurde durch Zugabe von 500 Tl. 15 Aceton verdünnt und abgekühlt. Der Isocyanatgehalt betrug 0,86 Gew.-%. Anschließend wurden in der Reihenfolge bei 30°C 469 Tl. Laromer LR 8945, 33,2 Tl. N,N-Dimethyl-ethanolamin, 1400 Tl. VE-Wasser und 9,6 Tl. Diethylentriamin (in 50 Tl. VE-Wasser gelöst) zugemischt.

20

Dispersion 9:

Dispersion 9 wurde analog zu Dispersion 8 aus folgenden Edukten hergestellt: 400 Tl. Polyester, 67,1 Tl. DMPA, 144,2 Tl. Butandiol-1,4, 551,3 Tl. Isophorondiisocyanat, 300 Tl. Laromer LR 25 8945, 32 Tl. einer 50%-igen, wäßrigen Natronlauge-Lösung und 12,4 Tl. Diethylentriamin (in 50 Tl. VE-Wasser gelöst).

B. Herstellung der Lacke

30

Die Dispersionen wurden auf ihre Eignung für die Anwendung UV-Lackierung untersucht. Es wurden jeweils 3 Gew.-% vom Photoinitiator Irgacure® 500 (Fa. Ciba-Geigy) bezogen auf Feststoff in die Dispersion eingearbeitet.

35

B.1 Lacke auf Glasplatte

Aus den Dispersionen wurde mit Hilfe einer 200 µm-Spaltrackel ein Film auf eine Glasplatte aufgetragen. Der Film wurde etwa 5 bis 40 10 min bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde der Film bei 60°C für 2 bis 20 min im Trockenschrank behandelt.

Die auf diese Weise physikalisch getrockneten Filme wurden mit einer Dosis nach Wellenlängen aufgeteilt, von ca. 550 mJ/cm² 45 (320-390 nm), 484 mJ/cm² (280-320nm), 50 mJ/cm² (250-260 nm),

240 mJ/cm² (395-445 nm) mittels eines Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 Watt/cm) belichtet.

Die Prüfergebnissen sind in Tab. 2 dargestellt.

5

B.2 Lacke auf Holz

Die in Tabelle 3 angegebenen Dispersionen und Hilfsmittel wurden vermischt. Die Mischung wurde auf Holz mit einer SATA-Jet Fließ-
10 becherpistole mit einer Düse von 1,3 bzw. 1,6 mm appliziert. Der Arbeitsdruck betrug etwa 2 bis 2,5 bar. Es wurden jeweils zwei Schichten von ca. 10 bis 40 g/m² aufgebracht. Zwischen der ersten und der zweiten Schicht wurde der Film (2 min bei 45°C mit Umluft- und 2 min bei 60°C mit Düsetrockner) getrocknet und anschließend
15 unter den gleichen Bedingungen, wie bei B.1 beschrieben, belichtet. Vor Applikation der zweiten Schicht wurde zwischengeschliffen (Körnung ca. 240). Die zweite Schicht wurde entsprechend der ersten getrocknet und belichtet.

20 Die Prüfergebnissen sind in Tab. 3 dargestellt.

C. Prüfmethoden

Oberflächenhärte

25

Die Oberflächenhärte wurde nach DIN 53157 mit einem König-Gerät bestimmt. In den Tabellen ist die Anzahl der Doppelhülse (DH) wiedergegeben.

30 Erichsen-Tiefung

Die Prüfung erfolgte nach ISO 1520.

Haftungsprüfung

35

Die Haftungsprüfung erfolgte mit einem Gitterschnittgerät nach DIN-EN-ISO 2409.

Chemikalienbeständigkeit

40

Die Chemikalienbeständigkeit wurde in Anlehnung an die DIN 68 861 durchgeführt. Aus dem Gesamtpaket wurden jedoch nur 10 Prüfmittel ausgewählt und Beanspruchungsgruppe 1b entsprechend aufgelegt. Im
einzelnen handelte es sich bei den Prüfmitteln um Natriumcarbo-
45 nat, Rotwein, Pulverkaffee, Johannisbeersaft, Ethyl-butylacetal,

11

Senf, Lippenstift, Desinfektionsmittel, Kugelschreiberpaste und Reinigungsmittel (0 = beste Bewertung).

Glanzgrad

5

Die Bestimmung des Glanzgrades erfolgte nach DIN 67 530 bei 60° Einfall/Ausfall-Winkel.

Lagerstabilität

10

Die Proben wurden bis zu 3 Monaten bei RT und 60°C gelagert und in regelmäßigen Abständen von 7 Tagen überprüft. Hierzu wurden die Proben mit einer Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen und der Film auf Trübung und Stippenbildung hin beurteilt. Weiterhin

15 wurde geprüft, ob die Viskosität konstant blieb. In der Tabelle 1 ist angegeben, bis zu wieviel Wochen die Viskosität konstant und die Dispersion frei von Stippen blieb.

Verträglichkeit

20

Die Dispersionen wurden im Verhältnis 2 : 1, bezogen auf den Feststoffgehalt, mit folgenden Dispersionen (Verkaufsprodukte der BASF AG) abgemischt und auf ihre Lagerstabilität (Methoden wie unter "Lagerstabilität" beschrieben) geprüft und daraufhin

25 geprüft, ob die getrockneten Filme frei von Störstellen waren:

- Acronal® 290 D (Styrol-Acrylat-Dispersion)
- Luhydran® LR 848 S (Acrylatdispersion)
- Styronal® 8736 X (Styrol-Butadien-Dispersion)

30

Viskosität

Die Bestimmung der Auslaufzeit in Sekunden erfolgte nach DIN 53 211 mit einem DIN 4-Becher.

35

Aussehen

Die Dispersionen wurden auf Glasplatten aufgerakelt und visuell auf das Vorhandensein von Störstellen wie Stippen und Krater

40 untersucht. Waren keine vorhanden, so wurden die Dispersionen mit "in Ordnung" (i.O.) beurteilt.

45

Tabelle 1: Herstellung und Eigenschaften der Bindemitteldispersionen

Dispersion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Harzanteil [Gew.-%]	25	20	15	15	10	15	15	33	20
NCO-Gehalt nach Verdü- nung [%]	0,14	0,06	0,23	0,55	0,4	0,58	0,39	0,86	
Aussehen	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend gelblich	durch- schei- nend farblos	durch- schei- nend farblos
Festanteil [Gew.-%]	36,5	36,1	34,1	36,2	37	33,6	40,3	38,2	35,8
pH-Wert	8,0	7,8	7,4	8,0	8,0	8,0	7,4	7,8	8,0
Auslaufzeit [sek]	115	50,8	74,4	206	188	64	133	41	80
Lager- stabilität [Wo]	12	12	12	10	12		12		

Die Verträglichkeit von Dispersion 7 war noch nach 12 Wochen in Ordnung

Tabelle 2: Anwendungstechnische Prüfergebnisse

Dispersion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Härte vor UV (DH)	50	74	102	94	113	104	81	51	55
Härte nach UV (DH)	111	111	114	99	114	114	104	99	103
Erickson-Tiefung vor UV	9,5	10	9,7	9,7	8,6	9,7	9,2	10	10
(mm)									
Erickson-Tiefung nach UV (mm)	9,5	9,7	9,6	9,8	9,5	9,7	9,5	9,6	9,7
Haftung ohne Gitterschnitt (Note)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Haftung mit Gitterschnitt (Note)	0	0,5	0	1,5	0	0,5	0,5	0	0
Chemikalienbest. (Note)	1,3	1,75	1	0,9	0,95	0,9	1	1,1	0,85
Aussehen	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Tabelle 3: Herstellung und Prüfung von Mattlacken

	Teile Dispersion 4	74,2	-
5	Teile Dispersion 6	-	79,0
	Teile Dehydran® 1293*	0,1	0,1
	Teile Acematt® TS 100**	2,5	2,5
	Teile Irgacure® 184*** (50 %ig in Butyldiglykol)	1,6	1,6
10	VE-Wasser	21,6	21,6
	Summe	100	100
	Festanteil Mattlack [Gew.-%]	29,4	30,1
	Auslaufzeit Mattlack [sek]	21	21
	Glanz vor UV [%]	12,0	10,5
	Glanz nach UV [%]	13,6	10,0
15	Chemikalienbest. vor UV [Note]	1,3	1,5
	Chemikalienbest. nach UV [Note]	0,8	0,9
	Schleifbarkeit vor UV	gut	gut
	Schleifbarkeit nach UV	gut	gut

- 20 * Entschäumer der Fa. Henkel;
 ** Mattierungsmittel der Fa. Degussa;
 *** Photoinitiator der Fa. Ciba-Geigy;

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen, welche im wesentlichen frei von
5 Schutzkolloiden oder Emulgatoren sind, enthaltend in disper-
gierter Form
 - A. ein Polyurethan (A) enthaltend hydrophile Gruppen, die
10 die Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans bewirken,
wobei dieses Polyurethan (A) im wesentlichen frei ist von
C-C-Doppelbindungen und
 - B. ein nicht-selbstdispergierbares Präpolymer mit einem
15 Gehalt von 0,1 bis 1 mol radikalisch polymerisierbarer
C-C-Doppelbindungen pro 100 g Präpolymer.
2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, wobei das Gewichts-
verhältnis Polyurethan (A) zu Präpolymer (B) 0,3 : 1 bis
20 99 : 1 beträgt.
3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, wobei das
Polyurethan (A) aufgebaut ist aus
 - a) Diisocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,
25
 - b) Diolen, von denen
 - b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der
30 Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 auf-
weisen, und
 - b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole
35 (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol auf-
weisen,
 - c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit
wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer
gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber
40 hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppen oder eine
potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasser-
dispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
 - d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c)
verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven
45 Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxyl-

gruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und

- 5 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppen oder eine Isocyanatgruppe handelt.
- 10 4. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 3, wobei der Anteil der Monomere (a) an den Monomeren (a) bis (e) 20 bis 70 Gew.-% beträgt.
- 15 5. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei deren Viskosität, gemessen bei 23 °C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹, 10 bis 1000 mPas beträgt.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
- Ia. In Schritt Ia eine Schmelze oder Lösung herstellt, die das Präpolymer (B) und das Polyurethan (A) oder dessen Präpolymer enthält,
- 25 IIa. die in Schritt Ia hergestellte Schmelze oder Lösung in Wasser dispergiert.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyurethanpräpolymer während oder im Anschluß an die Dispergierung zum Polyurethan umsetzt.
- 35 8. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Holz, Papier, Textil, Metall oder Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß man,
- Ib. einen Film der Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5 auf die genannten Gegenstände aufträgt und
- 40 IIb. den in Schritt Ib hergestellten Film belichtet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den gemäß Schritt Ib hergestellten Film vor dem Verfahrensschritt IIb trocknet.
- 45 10. Gegenstände aus Holz, Papier, Textil, Metall oder Kunststoff, die nach dem Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 beschichtet wurden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No
PCT/EP 98/01943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D175/16 C09D175/04 //(C09D175/16,175:04),(C09D175/04,175:16)		
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 31 732 A (BASF AG) 9 April 1992 cited in the application see claims 1-4 see page 2, line 29 - line 55 see page 3, line 62 - page 4, line 55 see page 5, line 49 - page 7, line 28	1
A	DE 43 44 063 C (HERBERTS GMBH) 8 June 1995 see claims 1,2 see page 3, line 16 - page 4, line 52 see page 5, line 21 - page 7, line 68	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 July 1998		Date of mailing of the international search report 27/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No
PCT/EP 98/01943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4031732 A	09-04-1992	EP 0480251 A	15-04-1992
DE 4344063 C	08-06-1995	AT 156152 T	15-08-1997
		CA 2137955 A	24-06-1995
		DE 59403556 D	04-09-1997
		DK 661321 T	26-01-1998
		EP 0661321 A	05-07-1995
		ES 2106437 T	01-11-1997
		JP 7216300 A	15-08-1995
		US 5556912 A	17-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01943

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D175/16 C09D175/04 //(C09D175/16,175:04),(C09D175/04,175:16)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 31 732 A (BASF AG) 9. April 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 2, Zeile 29 - Zeile 55 siehe Seite 3, Zeile 62 - Seite 4, Zeile 55 siehe Seite 5, Zeile 49 - Seite 7, Zeile 28	1
A	DE 43 44 063 C (HERBERTS GMBH) 8. Juni 1995 siehe Ansprüche 1,2 siehe Seite 3, Zeile 16 - Seite 4, Zeile 52 siehe Seite 5, Zeile 21 - Seite 7, Zeile 68	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01943

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4031732 A	09-04-1992	EP 0480251 A	15-04-1992
DE 4344063 C	08-06-1995	AT 156152 T	15-08-1997
		CA 2137955 A	24-06-1995
		DE 59403556 D	04-09-1997
		DK 661321 T	26-01-1998
		EP 0661321 A	05-07-1995
		ES 2106437 T	01-11-1997
		JP 7216300 A	15-08-1995
		US 5556912 A	17-09-1996